

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

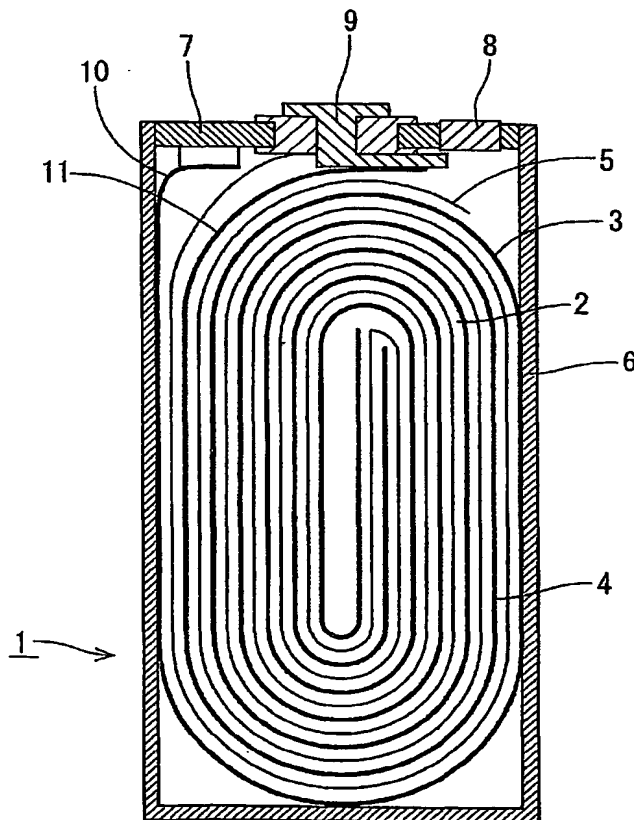
(10) 国際公開番号
WO 2004/042861 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/44, 10/40, 4/58
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/011515
 (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電池株式会社 (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒601-8520 京都府 京都市南区 吉祥院西ノ庄 猪之馬場町 1 番地 Kyoto (JP).
 (74) 代理人: 後呂 和男, 外 (GORO, Kazuo et al.); 〒450-0002 愛知県 名古屋市中村区 名駅 3 丁目 22-4 みどり名古屋ビル 8 階 晩合同特許事務所 Aichi (JP).
 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬山 幸隆
 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CHARGING NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY CELL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の充電方法、及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: A method for charging a nonaqueous electrolytic secondary cell comprising a positive electrode plate containing lithium-manganese composite oxide having spinel structure, and a negative electrode plate containing graphite which can occlude and discharge lithium. The method is characterized in that when the ratio of the theoretical capacity of the negative electrode plate to the theoretical capacity of the positive electrode plate is R_{NS} and graphite occluding lithium through charging is represented by Li_xC_6 , the nonaqueous electrolytic secondary cell is charged such that the maximum value X_{max} of X satisfies following conditions (1) and (2); condition (1) $X_{max} \leq 0.75$, condition (2) $X_{max} \leq -0.75R_{NS} + 1.31$. Lifetime performance is enhanced significantly when the nonaqueous electrolytic secondary cell is charged while satisfying these conditions.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物を含む正極板と、リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトを含む負極板とを備えた非水電解質二次電池の充電方法である。正極板の理論容量に対する負極板の理論容量の比を $R_{N/S}$ とし、充電によってリチウムを吸蔵したグラファイトを Li_xC_6 で表した場合に、 X の取りうる値の最大値 X_{max} が以下の条件(1)及び(2)を満たすように充電することを特徴とする。

$$\text{条件(1)} \quad X_{max} \leq 0.75$$

$$\text{条件(2)} \quad X_{max} \leq -0.70R_{N/S} + 1.31$$

非水電解質二次電池をこの条件を満たしつつ、充電することにより寿命性能が著しく向上する。

明細書

非水電解質二次電池の充電方法、及び非水電解質二次電池

5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池の充電方法、及び非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

- 10 コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムマンガンスピネル等のリチウム－遷移金属複合酸化物を正極活物質とし、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質とする非水電解質二次電池は、高エネルギー密度、高出力という優れた特徴を有することが知られている。とくに、スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物を正極活物質とするマンガン系非水電解質二次電池
- 15 は、良好な放電特性と高い安全性から、電気自動車用およびハイブリッド電気自動車用の高性能電源として使用されており、さらなる需要拡大が見込まれている。

ところが、従来のマンガン系非水電解質二次電池は、寿命性能が不十分という問題点があった。

- そこで、特開2000-228224号公報では、正・負極の容量比を所定範
- 20 囲内とすることで、寿命性能を向上させる技術が開示されている。

しかしながら、この技術を用いても寿命性能は十分とは言えず、さらなる寿命性能の向上が望まれていた。

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、寿命性能をさらに向上させることを目的とする。

25

発明の開示

本発明者等は、かかる問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物を含む正極板と、グラファイト

を含む負極板とを備えた非水電解質二次電池は、以下の条件（１）及び（２）を満たすように充電することにより寿命性能が著しく向上することを見出したのである。

条件（１） $X_{\max} \leq 0.75$

5 条件（２） $X_{\max} \leq -0.70 R_{N/S} + 1.31$

但し、条件（１）及び条件（２）中の X_{\max} は、充電によってリチウムを吸蔵した前記グラファイトを Li_xC_6 で表した場合に、 X の取りうる値の最大値、すなわち充電深度の最大値を意味する。

また、 $R_{N/S}$ は、非水電解質二次電池の正極板の理論容量に対する負極板の理論容量の比を意味する。本発明においては、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、 $LiMn_2O_4$ のみならず、後述のように $LiMn_2O_4$ の Mn サイトの一部をマンガン以外の金属元素 M で置換したもの、 $LiMn_2O_4$ の Li と Li 以外の金属元素の比を変えたものも含まれ、実際にはリチウムマンガン複合酸化物の容量は変化するが、本発明ではリチウムマンガン複合酸化物の理論容量は 148 mAh/g で一定として計算する。また、グラファイトの理論容量は、 372 mAh/g として計算するものとする。すなわち、 $R_{N/S}$ は、以下のように計算される。

$$R_{N/S} = \{ \text{負極板内の負極活物質量 (g)} \times 372 \text{ mAh/g} \} \\ \div \{ \text{正極板内の正極活物質量 (g)} \times 148 \text{ mAh/g} \}$$

20 また、本明細書では、以下の方法で、 X_{\max} を算出する。まず、充電していない製造直後の非水電解質二次電池、又は製造後数サイクル充放電を繰り返した非水電解質二次電池を充電電流、充電電圧、充電時間等が定められた所定の充電方法によって充電終止状態まで充電する。数サイクル充放電を繰り返した非水電解質二次電池としては、例えば、市販されて市場に流通しているいわゆる新品状態の非水電解質二次電池がある。

25 なお、数サイクル充放電を繰り返した非水電解質二次電池を用いる場合には、残存する電気量の影響を排除するため、 0.05 CA で 2.75 V の終止電圧まで予め放電した後に、充電を行う。

次に、上述のように充電された非水電解質二次電池を以下の放電条件により放電する。まず、充電後に10分間の休止をとった後、1CAの電流で2.75Vまで放電させ放電容量C1を求める。続いて、10分間の休止後、0.2CAの電流で2.75Vまで放電させ放電容量C2を求める。続いて、10分間の休止後、0.1CAの電流で2.75Vまで放電させ放電容量C3を求める。続いて、10分間の休止後、0.05CAの電流で2.75Vまで放電させ放電容量C4を求める。

なお、ここで、1CA、0.2CA、0.1CA、0.05CA等のnCAとは定格容量の数値をCとした場合にCにnを乗じたものを意味する。例えば、一般的に非水電解質二次電池には、その電池ケース等に定格容量が、例えば、「1600mAh」と表されているが、この場合に0.1CAとは、 $0.1 \times 1600 \text{ mA}$ 、すなわち160mAの放電を意味する。

このようにして得られた放電容量C1、C2、C3、C4の合計の放電容量をTとするとXmaxは、以下の式によって算出される。なお、式中Zは、負極板中のグラファイトの量(g)を表し、また、 372 mAh/g とは、グラファイトの理論容量を表す。

$$X_{\max} = T \text{ (mAh)} / (Z \text{ (g)} \times 372 \text{ mAh/g})$$

本発明では、条件(1)及び条件(2)を満たすように充電するが、正極活物質の種類、負極活物質の種類、電解質の種類等により条件(1)及び条件(2)を満たすための、充電電流、充電電圧、充電時間等の種々の充電条件が異なる。このため、実際に本発明の充電方法を適用する非水電解質二次電池に応じて、以下のようにして本発明の上記条件(1)(2)を満たすことができる充電電流、充電電圧、充電時間等の充電条件を決定することができる。

まず、本発明の充電方法を実際に適用する非水電解質二次電池と同等の非水電解質二次電池について、充電電流、充電電圧、充電時間等の仮の充電条件を複数種類決めて、実際に充電し、上述の方法により各充電条件におけるXmaxを求める。そして、各充電条件のうち、Xmaxが上記条件(1)(2)を満たすものを選択し、以後はその充電条件によって新たな非水電解質二次電池を充電すれ

ばよい。

次に、上記条件（１）及び条件（２）を満たすと寿命性能が向上する理由を説明する。条件（１）のように負極活物質 Li_xC_6 の X が $X_{\text{max}} \leq 0.75$ 、好ましくは $X_{\text{max}} \leq 0.65$ の範囲内となるように充電すると、負極板の充電時の体積変化が抑制されるから、体積変化による負極活物質同士の集電ネットワークの崩壊、及び負極活物質の集電体からの脱落等が抑制されて、寿命性能が向上するものと考えられる。また、 $X_{\text{max}} \leq 0.75$ 、好ましくは $X_{\text{max}} \leq 0.65$ の範囲内となるように充電すると、負極上への Li の電析も起こりにくくなり、これによっても寿命性能が向上するものと考えられる。

10 正極活物質としてスピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物を用いる場合には、条件（１）のみならず、条件（２）を満たすと寿命性能が著しく向上する。条件（２）を満たすと寿命性能が向上する理由は、明らかではないが以下のように推測される。条件（２）では、正極板理論容量に対する負極板理論容量の比である $R_{N/S}$ の関数により X の値が限定されていることから、単なる負極板のみの現象により寿命性能が向上したのではなく、正極板、及び負極板のいずれもが関わる現象によって、寿命性能が向上したものと考えられる。

さらに、本発明においては、以下の条件（３）を満たすことが望ましい。

条件（３） $X_{\text{max}} \geq -0.45 R_{N/S} + 0.99$

20 この条件を満たすと、寿命性能のみならず、エネルギー密度も極めて良好となるためである。

なお、 $R_{N/S}$ の範囲としては、寿命性能の観点から 0.8 以上であることが好ましい。

また、本発明においては、定電流・定電圧充電、定電圧充電、定電流充電のいずれの充電方法においても、条件（１）、及び条件（２）を満たすことによって、
25 寿命性能を向上させることができる。

本発明の非水電解質二次電池に使用される正極板は、正極活物質として、スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物を含有する。リチウム－マンガン複合酸化物としては、 LiMn_2O_4 、 LiMn_2O_4 の Mn サイトの一部

をマンガン以外の金属元素Mで置換したもの、 LiMn_2O_4 のLiとLi以外の金属元素の比を変えたもの、あるいはこれらの混合物があげられる。なお、リチウム-マンガン複合酸化物の粒子の形状、大きさ、混合比などは特に限定されない。Mnサイトの一部をマンガン以外の金属元素Mで置換したもの、LiとLi以外の金属元素の比を変えたものは、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.16$, $0 \leq y \leq 0.2$) で表される。金属元素Mとしては、特に限定されないが、金属元素Mが、Al、Cr、Ga、Y、Yb、In、Mg、Cu、Co、及びNiから選択される少なくとも一つを含むことが望ましい。Mnサイトの一部をマンガン以外の金属元素Mで置換したものは、結晶構造が安定化するため寿命性能が著しく向上する。

また、本発明においては、リチウム以外の金属元素 (Mn、M) に対するリチウムのモル比、すなわち、上記一般式で、 $(1+x)/(2-x)$ の値が0.5よりも大きく0.63以下であることが好ましい。リチウム以外の金属元素 (Mn、M) に対するリチウムのモル比を0.5よりも大きくすることでリチウム-マンガン複合酸化物の結晶構造が安定し、本発明の条件 (1)、及び条件 (2) を満たすことと相まって、相乗的に寿命性能が著しく向上するからである。0.63以下が好ましいのは、0.63よりも大きくすると、リチウム-マンガン複合酸化物の容量が小さくなり過ぎて実用的ではないからである。

なお、Mnサイトの一部の金属元素Mによる置換、LiとLi以外の金属元素との比の変更のいずれか一方のみの場合には、x又はyが0となる。

本発明の負極活物質としてのグラファイトは、リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトであれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛、ピッチ系グラファイト等の人造黒鉛、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。なお、グラファイト粒子の形状、大きさ、混合比などは特に限定されない。これらの、グラファイトの中で、メソフェーズピッチ系グラファイトが好適に用いられる。人造黒鉛の1種であるメソフェーズピッチ系グラファイトは、粒子の配向性が小さいため、これを用いた負極ではLiの電析が起こりにくくなり、寿命性能が向上するからである。

本発明の非水電解質は、リチウムイオン伝導性を示すものであれば、特に限定されず、例えば、リチウム塩を含む液体状、固体状、ゲル状の非水電解質を使用することができる。

リチウム塩としては、特に限定されず例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

液体状の電解質を用いる場合には、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、およびエチルメチルカーボネートなどの炭酸エステルや、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等を単独で、または二種以上混合して用いても良い。

固体状・ゲル状の非水電解質としては、無機固体電解質、ポリマー固体電解質を用いることができる。

本発明では、さらなる寿命性能向上のため非水電解質にビニル化合物を含むことが望ましい。特に、ビニル化合物としては、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートを用いることが好ましい。

ビニル化合物の含有量は特に限定されないが、実際に非水電解質二次電池が使用される際に、非水電解質の総重量に対して0.0004wt%以上1.5wt%以下であることが好ましく、さらに0.001wt%以上0.7wt%以下であることが好ましく、特に0.03wt%以上0.3wt%以下であることが好ましい。非水電解質の総重量に対して1.5wt%を超える場合には、非水電解質二次電池の初期内部抵抗が高くなるから好ましくないためである。非水電解質の総重量に対して0.0004wt%未満の場合には、ビニル化合物の添加による寿命性能の向上効果を得られないからである。なお、ビニル化合物は、非水電解質二次電池の充放電に伴い分解されるため、その濃度が徐々に低下していく。

このため非水電解質二次電池の製造時には、ビニル化合物を上記濃度よりも濃度が高くなるように加える必要があるが、使用される正極活物質、負極活物質等の種類等によりビニル化合物が分解される割合等が異なるため、製造時におけるビニル化合物の濃度は、使用される正極活物質、負極活物質等の種類等に応じて実

5 験的に求められる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池のセパレータとしては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に合成樹脂微多孔膜を好適に用いることができる。中でもポリエチレン製微多孔膜、ポリプロピレン製微多孔膜、又はこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、
10 膜抵抗等の面で好適に用いられる。

なお、本発明の非水電解質二次電池は、円筒型、角型、シート状、積層型、コイン型、ピン型等、いずれのものにも使用可能であり、形状には特に制約はない。

図面の簡単な説明

15 第1図は、本発明の一実施形態の非水電解質二次電池の縦断面図を示す図である。

第2図は、電池性能と、 $R_{N/S}$ 及び充電深度 X との相関関係を示すグラフである。

20 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例により本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

<非水電解質二次電池の作製>

第1図は、以下の実施例及び比較例に使用した角形の非水電解質二次電池の概
25 略断面図である。この非水電解質二次電池1は、アルミニウム箔からなる正極集電体に正極合剤を塗布してなる正極板3と、銅箔からなる負極集電体に負極合剤を塗布してなる負極板4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、非水電解質とを電池ケース6に収納してなるものである。

電池ケース 6 には、安全弁 8 を設けた電池蓋 7 がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子 9 は負極リード 11 を介して負極板 4 と接続され、正極板 3 は正極リード 10 を介して電池蓋 7 と接続されている。

実施例及び比較例においては、非水電解質として、エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、ジエチルカーボネート (DEC) とを、2 : 2 : 1 の容積比 (vol %) で混合し、この溶媒に LiPF_6 を 1.0 モル/リットル溶解したものを用いた。

セパレータ 5 には、厚さ 25 ミクロンの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

10 実施例及び比較例の極板は、以下のようにして作製した。まず、正極合剤は、活物質の LiMn_2O_4 87 重量部と、導電材のアセチレンブラック 5 重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン 8 重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリー状に調製した。この正極合剤を厚さ 20 ミクロンのアルミ集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成形することにより正極板 3 を作製した。

負極合剤は、グラファイト粉末 94 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 6 重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリー状に調製した。この負極合剤を厚さ 15 ミクロンの銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成形することにより負極板 4 を作製した。

20 そして、正極板及び負極板の面積比を変えることにより、実施例及び比較例における $R_{N/S}$ を表 1 ~ 2 に記載のようにそれぞれ調節した。

なお、実施例及び比較例では、上述の構成要素を用いて、設計容量約 400 mAh の非水電解質二次電池とした。また、実施例及び比較例では、サイクル寿命試験用の非水電解質二次電池、及び負極活物質の X_{max} の測定用の非水電解質
25 二次電池を別々に用意した。

このように作製した非水電解質二次電池について後述のサイクル寿命試験を行うが、実施例の充電方法は以下の条件 (1) 及び条件 (2) を満たすものであり、比較例の充電方法は少なくとも条件 (1) 又は条件 (2) のいずれか一方を満た

さないものである。なお、下記表 1～2 中に示す負極活物質の X_{max} は、充電によってリチウムを吸蔵したグラファイトを Li_xC_6 で表した場合の X の最大値を意味し、定電流定電圧充電の終了時における値、すなわち、各充電方法での最大値を示している。

5 条件 (1) $X_{max} \leq 0.75$

条件 (2) $X_{max} \leq -0.70 R_{N/S} + 1.31$

ここで、 X_{max} の算出方法について具体的に説明する。 X_{max} の値は、サイクル寿命試験用とは別途用意した非水電解質二次電池を、充電していない製造直後の状態から、各充電方法により充電を行い、その後、放電をさせて放電容量
10 を求め、この放電容量から算出して求めた。

具体的には、実施例 1～7、及び比較例 1～2 の充電方法では 25℃ の環境下 400 mA の電流で、4.10 V まで定電流定電圧充電を 3 時間行い、比較例 3
～11 の充電方法では 25℃ の環境下 400 mA の電流で、4.20 V まで定電流定電圧充電を 3 時間行い、実施例 8～13、及び比較例 12～13 の充電方法
15 では 25℃ の環境下 400 mA の電流で、4.05 V まで定電流定電圧充電を 3 時間行い、実施例 14～19、及び比較例 14 の充電方法では 25℃ の環境下 400 mA の電流で、4.00 V まで定電流定電圧充電を 3 時間行い、実施例 20～22 の充電方法では 25℃ の環境下 400 mA の電流で、3.95 V まで定電流定電圧充電を 3 時間おこなって、充電終止状態とした。

20 そして、これら充電された非水電解質二次電池を以下の放電条件により放電した。

まず、充電後に 10 分間の休止をとった後、1 C A の電流で 2.75 V まで放電させ放電容量 C_1 を求めた。続いて、10 分間の休止後、0.2 C A の電流で 2.75 V まで放電させ放電容量 C_2 を求めた。続いて、10 分間の休止後、0.
25 1 C A の電流で 2.75 V まで放電させ放電容量 C_3 を求めた。続いて、10 分間の休止後、0.05 C A の電流で 2.75 V まで放電させ放電容量 C_4 を求めた。

このようにして得られた放電容量 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 の合計の放電容量を

Tとして、以下の式によって各Xmaxを算出した。

$$X_{\max} = T \text{ (mAh)} / (Z \text{ (g)} \times 372 \text{ mAh/g})$$

(表 1)

	R _{N/S}	X _{max}	充電電圧 (V)	エネルギー 密度 (Wh/L)	500サイクル後		性能
					(mAh)	保 持 率 (%)	
実施例 1	1.10	0.50	4.10	191	290.7	73.3	○
実施例 2	1.05	0.53	4.10	196	289.5	71.0	○
実施例 3	1.00	0.56	4.10	197	288.7	70.4	○
実施例 4	0.95	0.60	4.10	203	272.3	64.6	○
実施例 5	0.90	0.63	4.10	207	267.1	62.2	○
実施例 6	0.85	0.68	4.10	213	265.8	60.1	○
実施例 7	0.80	0.72	4.10	214	246.7	55.6	○
比較例 1	0.75	0.78	4.10	221	207.7	45.3	×
比較例 2	0.70	0.83	4.10	223	155.4	33.5	×
比較例 3	1.20	0.51	4.20	199	200.2	48.3	×
比較例 4	1.15	0.54	4.20	205	201.1	47.3	×
比較例 5	1.10	0.57	4.20	210	205.1	47.1	×
比較例 6	1.05	0.60	4.20	215	208.8	46.7	×
比較例 7	1.00	0.63	4.20	221	210.4	45.8	×
比較例 8	0.95	0.67	4.20	227	204.2	43.3	×
比較例 9	0.90	0.71	4.20	233	170.3	35.1	×
比較例 10	0.85	0.76	4.20	240	101.1	20.3	×
比較例 11	0.80	0.81	4.20	247	24.0	4.7	×

	$R_{W/S}$	X_{max}	充電電圧 (V)	エネルギー 密度 (Wh/L)	500サイクル後		性能
					(mAh)	保 持 率 (%)	
実施例 8	1.00	0.52	4.05	183	296.5	77.9	△
実施例 9	0.95	0.55	4.05	188	295.3	75.5	△
実施例 10	0.90	0.59	4.05	194	294.5	73.1	○
実施例 11	0.85	0.63	4.05	200	277.7	67.0	○
実施例 12	0.80	0.67	4.05	205	263.3	61.7	○
実施例 13	0.75	0.72	4.05	212	240.5	54.7	○
比較例 12	0.70	0.78	4.05	218	204.5	45.2	×
比較例 13	0.65	0.85	4.05	225	145.4	31.1	×
実施例 14	0.95	0.52	4.00	176	302.4	82.6	△
実施例 15	0.90	0.55	4.00	182	301.2	79.9	△
実施例 16	0.85	0.59	4.00	187	300.4	77.4	△
実施例 17	0.80	0.63	4.00	193	283.3	70.9	○
実施例 18	0.75	0.68	4.00	198	269.6	65.4	○
実施例 19	0.70	0.73	4.00	205	245.3	57.8	○
比較例 14	0.65	0.80	4.00	211	205.3	46.8	×
実施例 20	0.90	0.50	3.95	164	299.1	87.7	△
実施例 21	0.80	0.57	3.95	175	286.4	79.0	△
実施例 22	0.70	0.67	3.95	186	234.1	60.7	△

<実施例 1～7、及び比較例 1～2 の充電方法を用いたサイクル寿命試験>

実施例 1～7、及び比較例 1～2 の充電方法では、表 1 記載の $R_{N/S}$ 値を有する非水電解質二次電池を、それぞれ 400 mA の電流で 4.10 V まで定電流定電圧充電を 3 時間行って、充電状態とした。そして、10 分間の休止後、400 mA の電流で 2.75 V まで放電させた。放電後、次の充電までの休止は 10 分間とした。これを 1 サイクルとし、合計 500 サイクルおこない、1 サイクル目の放電容量、およびサイクルに伴う放電容量の推移を測定した。なお、充電、休止、放電、休止という 1 サイクル中では、試験温度を一定とし、1～2 サイクル目は 25℃ の試験温度で行い、3 サイクル目～499 サイクル目までは 45℃ の試験温度で行い、500 サイクル目は 25℃ の試験温度で行った。そして、2 サイクル目の放電容量からエネルギー密度を求めた。また、2 サイクル目の放電容量に対する 500 サイクル目の放電容量の比である保持率 (%) を求めた。

<比較例 3～11 の充電方法を用いたサイクル寿命試験>

表 1 記載の所定の $R_{N/S}$ 値を有する非水電解質二次電池を用いたこと、及び充電電圧を 4.20 V として表 1 記載の所定の X となるように充電したこと以外は、

実施例 1 と同様にして充放電を行い、エネルギー密度、及び保持率を求めた。

＜実施例 8 ～ 13、及び比較例 12 ～ 13 の充電方法を用いたサイクル寿命試験＞

表 2 記載の所定の $R_{N/S}$ 値を有する非水電解質二次電池を用いたこと、及び充電電圧を 4.05 V として表 2 記載の所定の X となるように充電したこと以外は、実施例 1 と同様にして充放電を行い、エネルギー密度、及び保持率を求めた。

＜実施例 14 ～ 19、及び比較例 14 の充電方法を用いたサイクル寿命試験＞

表 2 記載の所定の $R_{N/S}$ 値を有する非水電解質二次電池を用いたこと、及び充電電圧を 4.00 V として表 2 記載の所定の X となるように充電したこと以外は、実施例 1 と同様にして充放電を行い、エネルギー密度、及び保持率を求めた

＜実施例 20 ～ 22 の充電方法を用いたサイクル寿命試験＞

表 2 記載の所定の $R_{N/S}$ 値を有する非水電解質二次電池を用いたこと、及び充電電圧を 3.95 V として表 2 記載の所定の X となるように充電したこと以外は、実施例 1 と同様にして充放電を行い、エネルギー密度、及び保持率を求めた

＜測定結果＞

エネルギー密度と、保持率の測定結果を表 1 ～ 2 に示す。表 1 ～ 2 中では、エネルギー密度が 190 Wh/L 以上、かつ保持率が 50 % 以上となる場合の非水電解質二次電池の性能を○とし、エネルギー密度が 190 Wh/L 以下、かつ保持率が 50 % 以上となる場合の非水電解質二次電池の性能を△とし、保持率が 50 % 以下となる場合の非水電解質二次電池の性能を×とした。なお、第 2 図は、非水電解質二次電池の性能（○、△、×）を、x 軸を $R_{N/S}$ 、y 軸を充電深度 X としたグラフの座標軸上にプロットしたグラフである。

表 1 ～ 2、及び第 2 図に示されるように、条件（1）及び条件（2）のいずれも満たす実施例 1 ～ 22 の充電方法を使用すると、エネルギー密度、及び保持率が共に良好であった。

このように条件（1）及び条件（2）を満たすと、良好なエネルギー密度を保ちつつ、寿命特性（保持率）が向上した理由は以下のように考えられる。

負極活物質 Li_xC_6 の X が、条件（1）の範囲内となるように充電すると、

負極板の充放電時の体積変化が抑制されるから、体積変化による負極活物質同士の集電ネットワークの崩壊、及び負極活物質の集電体からの脱落等が抑制されて、寿命特性が向上したものと考えられる。

- 条件（２）では、正極板理論容量に対する負極板理論容量の比である $R_{N/S}$ の関数により X の値が限定されていることから、単なる負極板のみの現象により寿命性能が向上したのではなく、正極板、及び負極板のいずれもが関わる現象によって、寿命特性が向上したものと考えられる。そして、このような傾向は、スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物を用いる場合に特有であり、コバルト系の複合酸化物、ニッケル系の複合酸化物とは異なるものであることから、
- 10 おそらく、この条件（２）を満たすことにより、リチウム－マンガン複合酸化物に特有の電解液中へ溶出したマンガン（ Mn ）が負極板に作用して放電容量を低下させるという現象が抑制されて、寿命性能が向上したためと推測される。

- さらに、条件（３） $X_{max} \geq -0.45 R_{N/S} + 0.99$ を満たす実施例 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 17, 18, 19 は、
- 15 エネルギー密度が 190 Wh/L 以上となり、非常に良好な性能を示すことが分かった。

また、 X_{max} が 0.65 以下である実施例 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 20, 21 では、保持率が 62.2% 以上となり非常に良好であった。

- 20 また、 $R_{N/S}$ が 0.8 以上である実施例 8, 9, 10, 11, 12 は、0.8 未満の実施例 13 に比べて保持率が非常に良好であり、 $R_{N/S}$ が 0.8 以上である実施例 14, 15, 16, 17 は、0.8 未満の実施例 18, 19 に比べて保持率が非常に良好であり、 $R_{N/S}$ が 0.8 以上である実施例 20, 21 は、0.8 未満の実施例 22 に比べて保持率が非常に良好であることから、 $R_{N/S}$ を 0.8 以上とすることにより、保持率が向上することが分かった。
- 25

産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る充電方法及び非水電解質二次電池では、正極板の

理論容量に対する負極板の理論容量の比を $R_{N/S}$ とし、充電によってリチウムを吸蔵したグラファイトを Li_xC_6 で表した場合に、 X の取りうる値の最大値 X_{max} が、条件(1) $X_{max} \leq 0.75$ 、及び条件(2) $X_{max} \leq -0.70R_{N/S} + 1.31$ を満たす範囲内で充電することにより、寿命性能が向上するから、サイクル寿命が要求される分野で有用である。特に、電気自動車用およびハイブリッド電気自動車用として有用である。

請求の範囲

1. スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物を含む正極板と、
リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトを含む負極板と、非水電解質と
5 を備えた非水電解質二次電池の充電方法であって、
前記正極板の理論容量に対する前記負極板の理論容量の比を $R_{N/S}$ とし、
充電によってリチウムを吸蔵した前記グラファイトを Li_xC_6 で表した
場合に、 X の取りうる値の最大値 X_{max} が以下の条件（１）及び（２）
を満たすように充電することを特徴とする非水電解質二次電池の充電方法。
10 条件（１） $X_{max} \leq 0.75$
条件（２） $X_{max} \leq -0.70R_{N/S} + 1.31$
2. 前記 X_{max} が、さらに以下の条件（３）を満たすことを特徴とする請
求の範囲第１項に記載の非水電解質二次電池の充電方法。
15 条件（３） $X_{max} \geq -0.45R_{N/S} + 0.99$
3. 前記 X_{max} が 0.65 以下であることを特徴とする請求の範囲第１項
又は請求の範囲第２項に記載の非水電解質二次電池の充電方法。
- 20 4. 前記 $R_{N/S}$ が 0.8 以上であることを特徴とする請求の範囲第１項ない
し請求の範囲第３項のいずれかに記載の非水電解質二次電池の充電方法。
5. 前記リチウム－マンガン複合酸化物のリチウム以外の金属元素に対する
リチウムのモル比が 0.5 よりも大きく 0.63 以下であることを特徴と
25 する請求の範囲第１項ないし請求の範囲第４項のいずれかに記載の非水電
解質二次電池の充電方法。
6. 前記リチウム－マンガン複合酸化物のマンガンサイトの一部に、マンガ

ン以外の金属元素が存在することを特徴とする請求の範囲第1項ないし請求の範囲第5項のいずれかに記載の非水電解質二次電池の充電方法。

7. 前記マンガン以外の金属元素が、Al、Cr、Ga、Y、Yb、In、
5 Mg、Cu、Co、及びNiから選択される少なくとも一つを含むことを
特徴とする請求の範囲第6項に記載の非水電解質二次電池の充電方法。
8. 前記グラファイトが、メソフェーズピッチ系グラファイトを含むことを
特徴とする請求の範囲第1項ないし請求の範囲第7項のいずれかに記載の
10 非水電解質二次電池の充電方法。
9. 前記非水電解質にビニル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1
項ないし請求の範囲第8項のいずれかに記載の非水電解質二次電池の充電
方法。
15
10. 前記ビニル化合物がビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボ
ネートであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の非水電解質二次
電池の充電方法。
- 20 11. 前記ビニル化合物が、前記非水電解質の総重量に対して0.0004w
t%以上1.5wt%以下であることを特徴とする請求の範囲第9項又は
請求の範囲第10項に記載の非水電解質二次電池の充電方法。
12. スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物を含む正極板と、
25 リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトを含む負極板と、非水電解質と
を備えた非水電解質二次電池であって、
前記正極板の理論容量に対する前記負極板の理論容量の比を $R_{N/s}$ とし、
充電によってリチウムを吸蔵した前記グラファイトを Li_xC_6 で表した

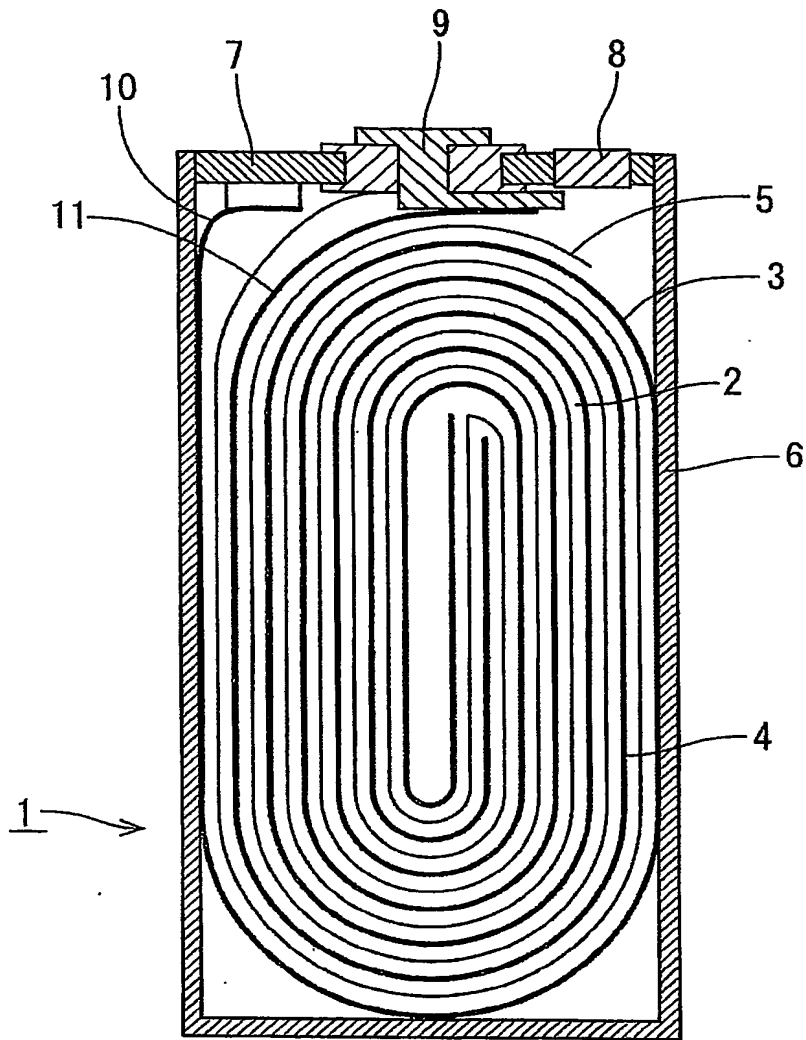
場合に、 X の取りうる値の最大値 X_{\max} が以下の条件（１）及び（２）を満たすように充電されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

$$\text{条件（１）} \quad X_{\max} \leq 0.75$$

$$\text{条件（２）} \quad X_{\max} \leq -0.70 R_{N/S} + 1.31$$

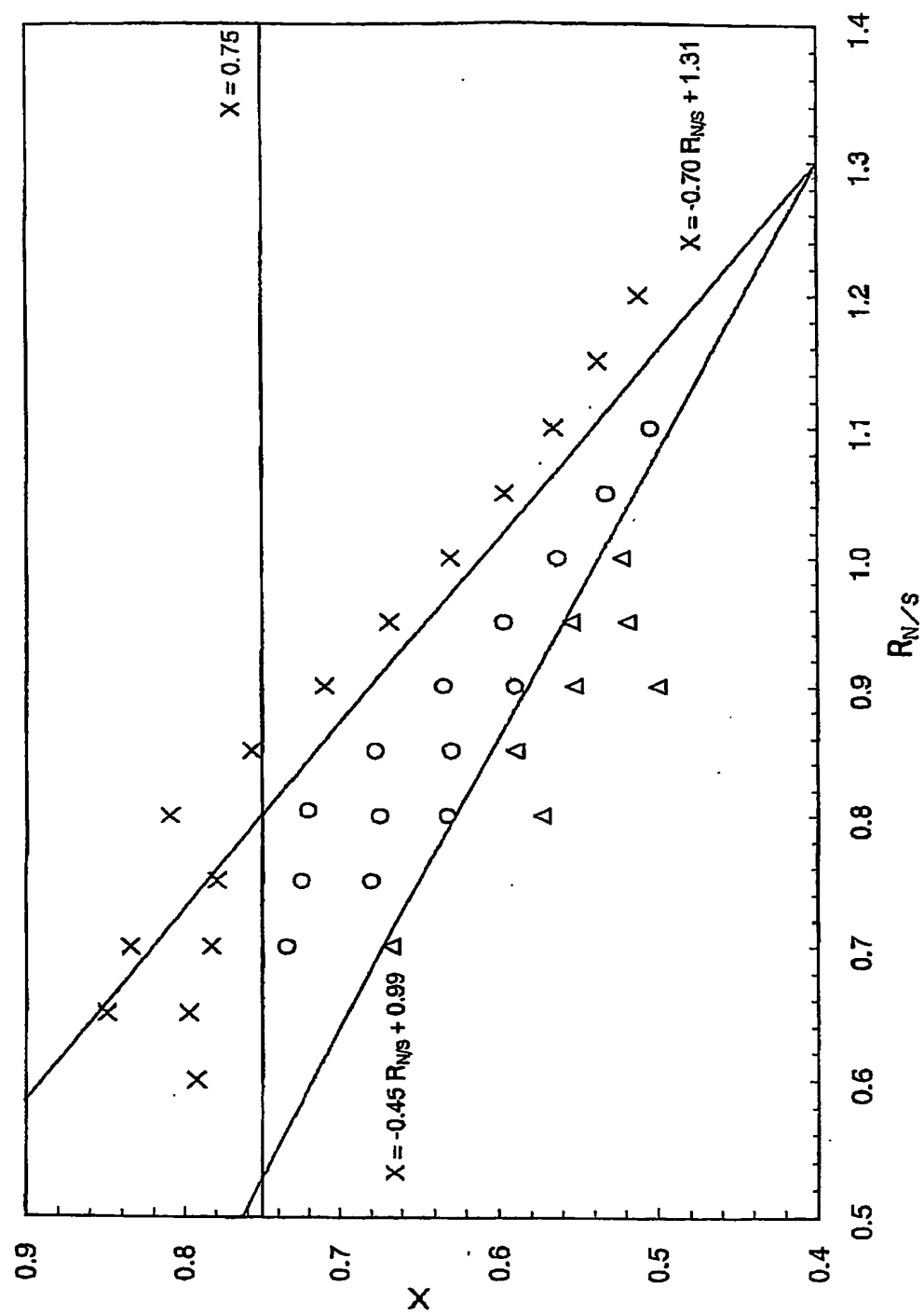
1/2

第 1 図



2/2

第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/11515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/44, 10/40, 4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/36-10/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-228224 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 15 August, 2000 (15.08.00), (Family: none)	1-12
A	JP 2002-75462 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), (Family: none)	1-12
A	JP 2001-357848 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 February, 2003 (12.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/11515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-195558 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 14 July, 2000 (14.07.00), (Family: none)	1-12
A	JP 7-320789 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 December, 1995 (08.12.95), (Family: none)	1-12
A	JP 7-320721 A (Sony Corp.), 08 December, 1995 (08.12.95), (Family: none)	1-12
A	JP 5-290890 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 November, 1993 (05.11.93), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/44, 10/40, 4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/36-10/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-228224 A(株式会社豊田中央研究所), 2000. 08. 15 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-75462 A(松下電池工業株式会社), 2002. 03. 15 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-357848 A(新神戸電機株式会社), 2001. 12. 26 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 02. 03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博



4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-195558 A(株式会社豊田中央研究所), 2000. 07. 14 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 7-320789 A(住友化学工業株式会社), 1995. 12. 08 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 7-320721 A(ソニー株式会社), 1995. 12. 08 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 5-290890 A(三洋電機株式会社), 1993. 11. 05 (ファミリーなし)	1-12